Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 41, No. 9, pp. 653~656, 2004.

열분해법으로 형성된 산화크롬 박막의 자기적 특성

최현주 · 임대순* · 이전국†
한국과학기술연구원 박막재료연구센터
*고려대학교 재료공학과
(2003년 11월 22일 접수; 2004년 7월 22일 승인)

Magnetic Properties of CrO_2 Thin Films Deposited by Thermal Deposition

Hyun-Ju Choi, Dae-Soon Lim,* and Jeon-Kook Lee†
Thin Film Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea
*Department of Materials Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received November 22, 2003; Accepted July 22, 2004)

초 록

(110) 배향 TiO_2 단결정 위에 성장시킨 CrO_2(110) 박막의 결정 구조, 미세구조와 자기적 특성의 상관 관계에 대해 연구하였다. 소스 물질로는 CrO_3 분말을 사용하였으며, 열분해 화학증착법으로 CrO_2 박막을 형성하였다. (110) 배향된 TiO_2 루타일 단결정 위에 형성된 CrO_2 박막은 (110) 방향으로 우선 배향되었고, 미세구조적으로 평활한 박막을 형성하였다. 흘려주는 산소량이 많을수록 CrO_2 박막의 두께가 두꺼워지고 저항치가 낮았으며, 음의 자기저항치의 변화 및 자기 이력 곡선에서 보자력과 잔류 자화 값이 감소하는 경향을 보였다.

ABSTRACT

We report the magnetic properties, microstructures, and crystal orientations of the CrO_2 thin films on TiO_2 single crystals. CrO_2 thin films were deposited by thermal decompositions with CrO_3 source materials. The microstructure of (110) oriented CrO_2 thin films deposited on (110) TiO_2 single crystals were uniform. As the oxygen flow rates increased, the resistivity, coercive field, and remnant magnetization of the CrO_2 thin films on TiO_2 single crystals decreased.

Key words : Half-metal, CrO_2, Chemical Vapor Deposition, (110) orientation

1. 서 론

하프메탈(Half metal) 소재는, 한 스핀 상태에서는 금속 특성을 나타내고, 다른 스핀 상태에서는 반도체 혹은 부도체 특성을 나타낸다. 하프메탈 성질을 가지는 대표적인 산화물로는 CrO_2와 Sr_2FeMoO_6(이중 페로브스카이트, Double Perovskite) 소재가 있다.[1,2)]

CrO_2 재료는 좋은 하프메탈 성질을 보이지만, 상압에서 불안정하고 쉽게 안정상인 Cr_2O_3로 변화하는 단점이 있어서 응용에 어려움이 있다. 그러나, CrO_2의 결정구조와 유사한 루타일 구조(Rutile structure)의 TiO_2 단결정 위에 화학증착법을 이용하여, 이종에피성장(Heteroepitaxial growth)을 형성시키는 방법으로 이 문제를 많이 해결하였다.[3,4)]

(100) 방향의 TiO_2 단결정 위에 형성된 CrO_2 박막은 가장 좋은 에피성장특성을 보이지만, 벌크 CrO_2에 비해서 심각한 변형이 나타난다. 그러나 (100) 방향의 TiO_2 단결정 위에 형성된 CrO_2 박막은 이상적인 사방정 구조(Tetragonal)에서 0.17° 변형된 결정 구조와 모자이크(Mosaic) 형태의 미세구조를 나타낸다. 자성특성의 경우, 온도에 따른 저항 변화 및 자기저항 특성은 CrO_2 박막의 우선적 배향성에 큰 영향을 받고 있다.[5)]

따라서, 본 연구에서는 (110) 배향 TiO_2 단결정 위에 형성된 CrO_2 박막의 결정 구조, 미세구조와 자기적 특성의 상관 관계에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 박막제조

이시바시[4)] 등이 제안한 열분해 화학증착법(Fig. 1 참조)으로 CrO_2 박막을 형성하였다. 소스 물질로는 CrO_3 분말을 사용하였고, 소스 부분과 박막 성장 부분을 각기 다른 온도로 제어 가능한 투존 전기로(Two zone furnace)를 사용하였다. 산소 분위기에서 가스를 흘려주면서, 소스와 기판 부분을 일정온도, 기판의 온도 및 증착 시간을 각각 280°C,

†Corresponding author : Jeon-Kook Lee
E-mail : jkleemc@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5563 Fax : +82-2-958-5563

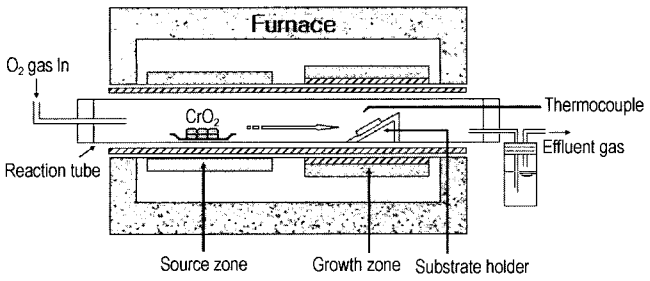

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.[4)]

390°C, 8시간으로 고정하고, 산소 유량을 0.3과 0.5 liter/min로 변화시켜 실험하였다(각각 Sample A, Sample B라 명명함.).

기판은 격자의 불일치가 거의 없는 루타일 상의 TiO_2 (110) 단결정을 사용하였으며, 아세톤과 에탄올로 깨끗이 세척한 후 400°C에서 24시간동안 산소를 흘려주면서 미리 안정화시켰다. 준비된 기판을 동일 증착 온도에서 1 시간 정도 가열한 후, 소스의 온도를 올려 열분해물이 기판에 증착되도록 하였다. 증착이 끝난 후에도 기판의 온도를 1시간 가량 더 유지시켰다. 이때 소스 온도는 280°C로 하였고, 기판 온도는 390°C에서 450°C까지 변화시켰다.

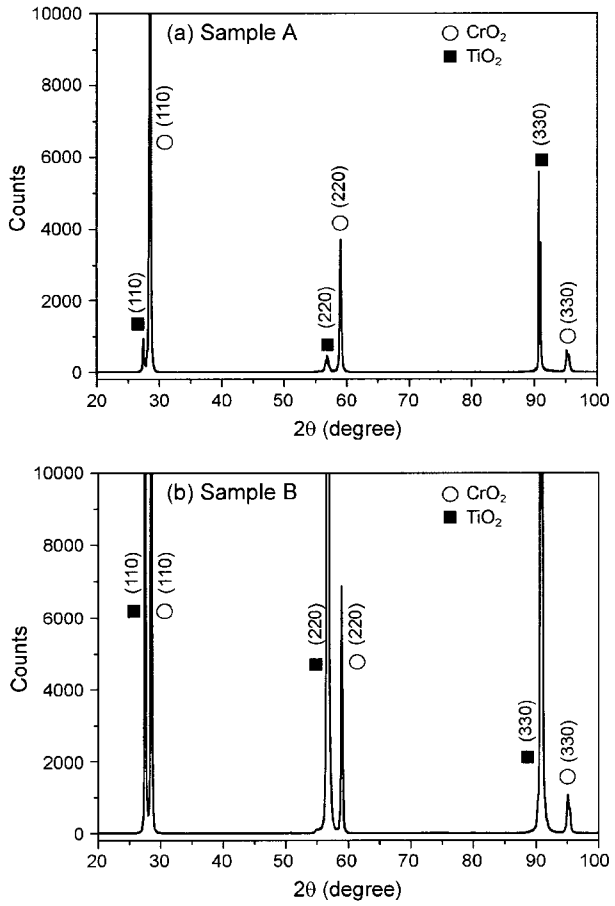

Fig. 2. XRD patterns of CrO_2 films deposited on TiO_2(110) substrate. Deposition conditions : O_2 flow of (a) 0.3 liter/min. (Sample A) and (b) 0.5 liter/min. (Sample B).

2.2. 측정 및 분석

얻어진 CrO_2 박막의 결정구조는 파장이 1.5418 Å인 CuKα를 이용한 X-선 분석기(Rigaku사)를 사용하였고, 미세구조는 주사전자현미경(Hitachi사, S-4200)을 사용하여 분석하였다. 원자침 현미경(PSIA사)을 이용하여 박막의 표면 거칠기를 측정하였다. 증착된 박막의 자기적 특성은 Physical Property Measurement System(PPMS, Quantum Design사)를 이용하여 자장을 90 KOe까지 걸어주고, 측정 온도는 5 K에서 300 K까지 변화시켜 측정하였다. 자기 히스테리시스 특성은 SQUID magnetometer(Quantum Design사)를 이용하여 5 K와 300 K에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

산소 유량의 변화에 따른 결정 구조의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. (110) 방향의 TiO_2 루타일 단결정 위에 형성된 CrO_2 박막은 (110) 방향으로 우선 배향되었고, 산소 유입량이 0.3 liter/min인 경우에 비해 0.5 liter/min인 경우, CrO_2 박막을 형성할 때, 흐르는 산소의 양이 많아짐에 따

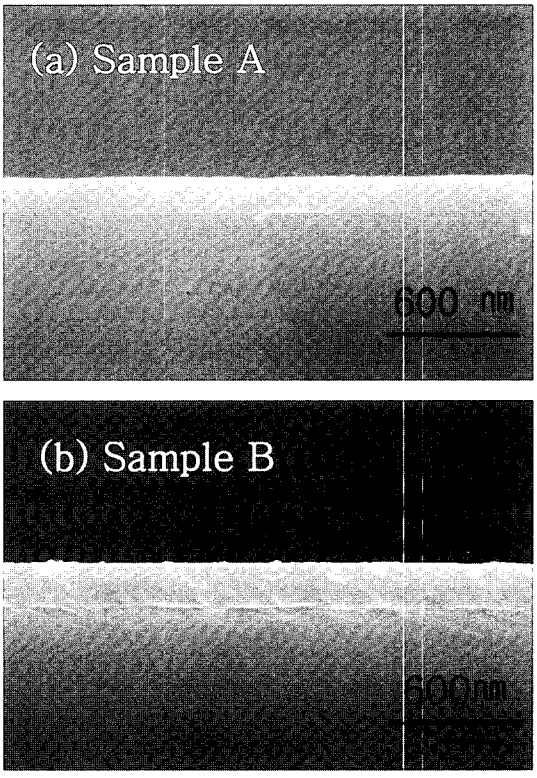

Fig. 3. Cross sectional microstructures of the CrO_2 films deposited on TiO_2 substrate. Deposition conditions : O_2 flow of (a) 0.3 liter/min. (Sample A) and (b) 0.5 liter/min. (Sample B).

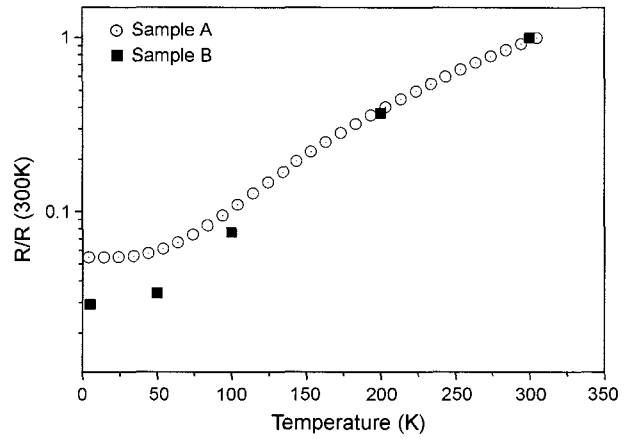

Fig. 4. Temperature dependence of the resistance normalized to its value at 300 K. Deposition conditions : O_2 flow of (a) 0.3 liter/min (Sample A) and (b) 0.5 liter/min (Sample B).

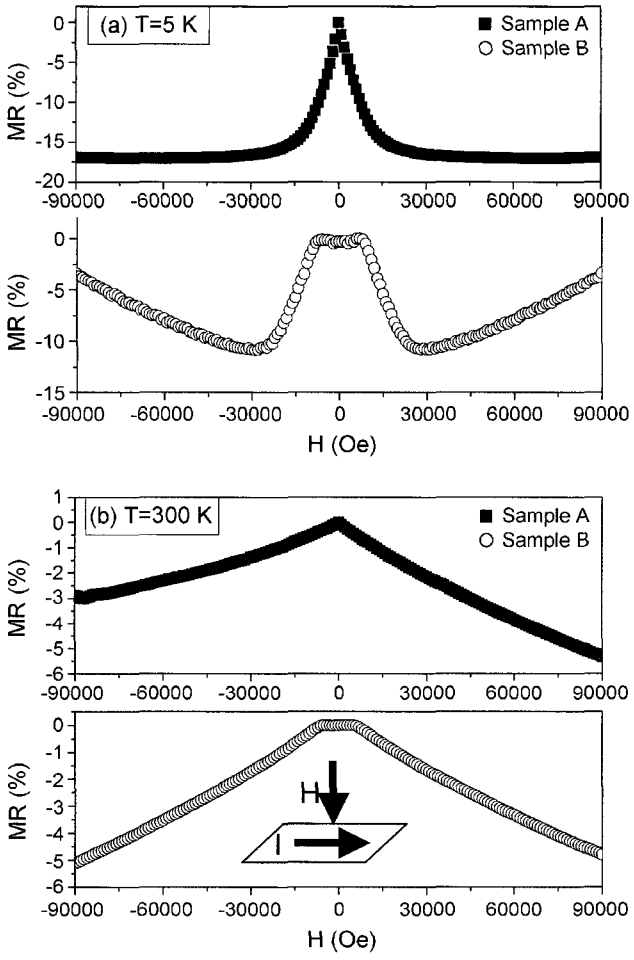

Fig. 5. Perpendicular magnetoresistance curves at various temperatures for Sample A and Sample B with magnetic field applied perpendicular to the film and parallel to the current (induced schematically in the graph).
MR(%) = {R(H) − R(H = 0)}/R(H = 0) × 100.

라 (110) 배향되는 CrO_2 소스의 공급이 원활해지며, CrO_2 박막의 두께도 증가하고 (110) 배향성도 증가한 것으로 사료된다.

산소 유량의 변화에 따른 CrO_2 박막의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 유량 변화에 따른 미세구조의 큰 변화는 관찰되지 않고 유사한 미세구조를 나타내지만, 두께의 차이를 관찰할 수 있다. 산소 유량이 0.3 liter/min에서 0.5 liter/min로 변함에 따라 박막의 두께도 150 nm에서 210 nm로 증가하였다.

Fig. 4에는 저항의 온도 의존성을 나타내었는데, 측정 온도가 낮아짐에 따라 저항 값은 감소하였다. (110)면 배향성이 우수하고, 두께가 CrO_2 박막(Sample B)의 저항치가 더 낮게 관찰되었다. Stamap[5]의 연구 결과에서 CrO_2(110) 박막의 R/R(300 K) 값이 Sample B의 값과 유사하며, 자기저항 값은 금속의 자기저항 값보다는 약간 높은 값을 나타내고 있다. 두께가 상대적으로 두꺼운 Sample B의 경우, 자기저항 값이 약간 낮게 나타내고 있다.

수직 자기저항 특성은 Fig. 5와 같으며, 5 K에서 측정한

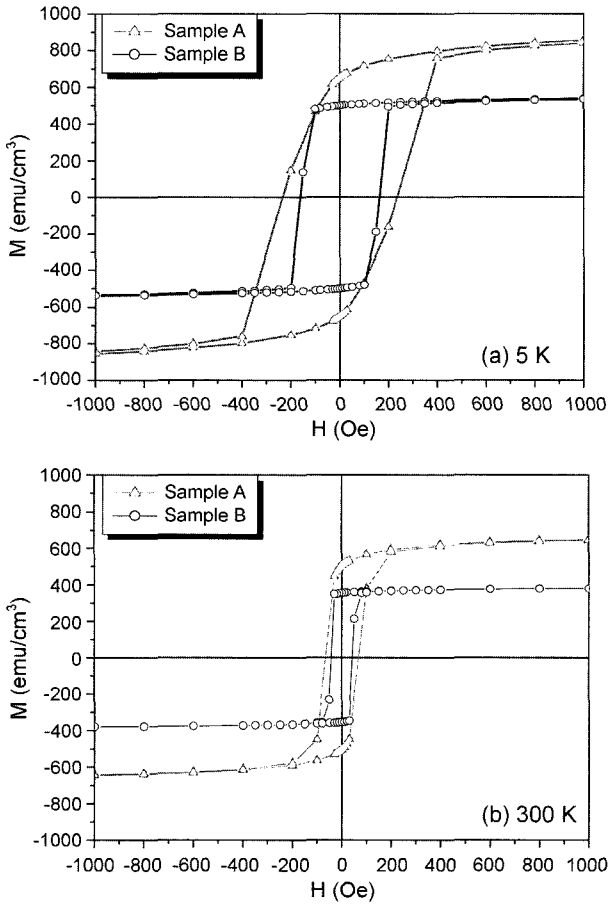

Fig. 6. Magnetic hysteresis loops obtained at 5 K (a) and 300 K (b) for CrO_2 films grown on TiO_2 (110) substrates. The thickness of the sample A and Sample B are 150 nm and 210 nm respectively.

Sample B의 경우, 16% 정도의 큰 자기저항을 특성을 보이고 있다. 30 KOe까지의 자기저항 특성은 Hwang 등[7]이 분말이나 입계 자기저항 특성과 유사한 형태를 보이고 있다. 그 이상에서는 음의 자기 저항치가 줄어드는 경향을 보이며, 완만한 자기저항치의 감소를 관찰할 수 있다. 이와 같은 자기저항 특성을 가진 다른 연구들[7]의 자기적 특성과 유사한 결과를 보이는 것을 알 수 있었다.

CrO_2 박막의 자화 히스테리 곡선은 Fig. 6과 같다. 5 K에서 측정한 Fig. 6(a)의 경우, 박막의 두께가 두꺼울수록 보자력이 낮아지고, 잔류 자화 값이 낮아지는 경향을 보이고 있다. Anguelouch[8]의 연구 결과에 의하면, c축 방향과 a축 방향으로 자기장을 가했을 때 CrO_2 박막의 두께 의존성 차이를 보인다. 본 연구의 경우, 두께가 두꺼워지면 보자력와 잔류 자화 값이 감소하는 경향을 보인다. (110) 배향된 CrO_2 박막에 평면 방향으로 자기장을 가한 측정 방법은 c축 방향으로 자기장을 가한 것과 같은 두께 의존성을 나타내고 있다.

4. 결 론

(110) 배향된 TiO_2 루타일 단결정 위에 형성된 CrO_2 박막은 (110) 방향으로 우선 배향되었고, 미세구조적으로 평활한 박막을 형성하였다. 흘려주는 산소량이 많을수록 CrO_2 박막의 두께가 두꺼워지고 낮았으며, 음의 자기저항의 변화 및 자기 히스테리시스 커버에서 항자계와 전류 자화값이 감소하는 경향을 보였다.

본 연구를 통하여, 하프 메탈릭 특성을 보이는 CrO_2 박막을 상압에서 성공적으로 형성하였고, 후속 연구에 의해 CrO_2 박막을 형성시키는 것이 가능해지면, 이것은 나노 소자로 응용할 수 있는 자기 턴넬 소자로서 활용이 가능할 것이다.

REFERENCES

1. P. G. Ivanov, S. M. Watts, and D. M. Lind, "Epitaxial Growth of CrO_2 Thin Films by Chemical-Vapor Deposition from a Cr_8O_{21} Precursor," *J. Appl. Phys.*, **89** [2] 1035-40 (2001).
2. K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-Temperature Magnetoresistance in an Oxide Material with an Ordered Double-Perovskite Structure," *Nature* (London), **395** 677-80 (1998).
3. L. Ranno, A. Barry, and J. M. D. Coey, "Production and Magneto-Transport Properties of CrO_2 Films," *J. Appl. Phys.*, **81** [8] 5774-76 (1997).
4. S. Ishibashi, T. Namikawa, and M. Satou, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17** [1] 249-50 (1978).
5. P. A. Stampe, R. J. Kennedy, S. M. Watts, and S. von Molnar, "Strain Effects in Thin Films of CrO_2 on Rutile and Sapphire Substrates," *J. Appl. Phys.*, **89** [11] 7696-98 (2001).
6. U. Rudiger, M. Rabe, K. Samm, B. Ozyilmaz, J. Pommer, M. Fraune, and G. Guntherodt, "Extrinsic and Intrinsic Magneto-Resistance Contributions of CrO_2 Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **89** [11] 7699-701 (2001).
7. H. Y. Hwang and S.-W. Cheong, "Enhanced Intergrain Tunneling Magnetoresistance in Half-Metallic CrO_2 Films," *Science*, **278** 1607-09 (1997).
8. A. Anguelouch, A. Gupta, and F. Xiao, "Thickness Dependence of Magnetic and Transport Properties of Chromium Dioxide Strained Epitaxial Thin Films," *IEEE Trans Mag.*, **37** [4] 2135-37 (2001).